

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 4011927 A1**

⑲ Aktenzeichen: P 40 11 927.0
⑳ Anmeldetag: 12. 4. 90
㉑ Offenlegungstag: 18. 10. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C 09 B 57/00

D 06 P 1/40
D 06 P 3/06
D 06 P 3/60
D 06 P 3/24
D 06 P 3/32
C 07 D 487/04
// D06P 3/85
(C07D 487/04,207:38)

DE 4011927 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
17.04.89 CH 1438/89

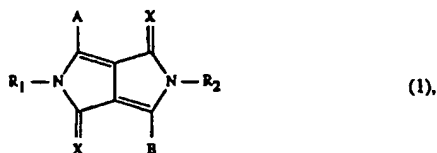
⑦① Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

⑦④ Vertreter:
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Schaulin, Rudolf, Dr., Riehen, CH; Iqbal, Abul, Dr.,
Arconciel, CH

⑤④ Verwendung von Pyrrolo-pyrrol-Verbindungen zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien

Beschrieben wird die Verwendung von Verbindungen der
Formel



worin die Symbole die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zum Färben und Bedrucken von stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasermaterialien.

DE 4011927 A1

BEST AVAILABLE COPY

DE 40 11 927 A1

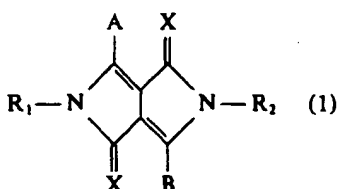
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen zum Färben von stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasermaterialien.

Diketo-pyrrolo-pyrrole sind bekannte chemische Verbindungen, die beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen Nrs. 00 61 426 und 02 24 445 als Pigmente zum Färben von hochmolekularen organischen Polymeren beschrieben sind.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich bestimmte Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole hervorragend zum Färben von verschiedensten stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasermaterialien eignen und Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel



worin A und B gleiche oder verschiedene Aryl- oder heterocyclisch-aromatische Reste sind, von denen mindestens einer eine wasserlöslichmachende Gruppe trägt, X für ein O- oder S-Atom steht und R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeuten, zum Färben und Bedrucken von stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasermaterialien.

Bedeutet A und/oder B in den Verbindungen der Formel (1) Arylgruppen, so handelt es sich dabei z. B. um mono- bis tetracyclische, insbesondere mono- oder bicyclische Reste, also beispielsweise um 4-Biphenyl- oder 1- oder 2-Naphthylreste und insbesondere um gegebenenfalls substituierte Phenylreste.

Als Substituenten für den Phenylrest A und/oder B kommen außer den weiter unten genannten wasserlöslichmachenden Gruppen z. B. in Frage: C₁–C₄-Alkyl, worunter generell Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, oder n-, iso-, sec- oder tert-Butyl zu verstehen ist; C₁–C₄-Alkoxy, womit generell Methoxy, Ethoxy-, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec- oder tert-Butoxy umfaßt ist; Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom; C₂–C₄-Alkanoylamino, z. B. Acetylamino oder Propionylamino; Amino; N-Mono- oder N,N-Di-C₁–C₄-Alkylamino; Phenylamino; C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl; Nitro; Cyano; Trifluormethyl; Carbamoyl; Ureido; Hydroxy.

Bedeutet A und/oder B heterocyclisch-aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tricyclische Reste, die als Heteroatome N, S und/oder S aufweisen. Die heterocyclisch-aromatischen Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten; Beispiele sind: Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furyl, Pyrrolyl, Thienyl, Chinolyl, Benzofuranyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl oder Benzthiazolyl. Die heterocyclischen Reste können außer den unten genannten wasserlöslichmachenden Gruppen z. B. die zuvor für den Phenylrest A und B genannten Substituenten tragen.

Mindestens eines der Reste A und B, vorzugsweise beide, weisen eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen auf; Beispiele für geeignete wasserlöslichmachende Gruppen sind: –SO₃L, –COOL, –PO₃L₂, –CH₂SO₃L, Sulfamoyl, N-Mono- oder N,N-Di-C₁–C₄-Alkylsulfamoyl oder C₁–C₄-Alkylsulfonyl, worin L Wasserstoff oder ein Kation, z. B. ein Alkalimetallkation wie Li⁺, Na⁺ oder K⁺ oder ein Ammoniumkation, bedeutet.

Die Reste A und/oder B weisen als wasserlöslichmachende Gruppen vorzugsweise einen Rest-SO₃L oder –COOL und besonders bevorzugt einen Rest-SO₃L auf, worin L die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Die Reste A und B können verschieden oder gleich sein.

A und B stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für einen unsubstituierten oder z. B. durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, –SO₃L und/oder –COOL substituierten Phenylrest, wobei mindestens einer der Reste A und B eine Gruppe –SO₃L oder –COOL trägt und L die zuvor angegebene Bedeutung hat.

A und B bedeuten unabhängig voneinander besonders bevorzugt je einen unsubstituierten oder durch Methyl, Methoxy, Chlor, Brom und/oder –SO₃L substituierten Phenylrest, wobei mindestens einer der Reste A und B eine Gruppe –SO₃L trägt und L die zuvor angegebene Bedeutung hat.

X steht vorzugsweise für das O-Atom.

Bedeutet R₁ und/oder R₂ einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, so kann dies z. B. ein unsubstituierter oder z. B. durch Halogen, C₁–C₄-Alkoxy, Cyano, unsubstituiertes oder durch Chlor, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy oder C₂–C₄-Alkoxy-carbonyl substituierter C₁–C₆-Alkylrest sein.

R₁ und R₂ stehen als Alkylrest unabhängig voneinander jeweils bevorzugt für einen unsubstituierten oder durch Chlor, Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituierten C₁–C₄-Alkylrest; Beispiele für substituierte Alkylreste R₁ und/oder R₂ sind Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl oder Methoxycarbonylmethyl.

Stehen R₁ und/oder R₂ für einen Cycloalkylrest, handelt es sich dabei z. B. um den Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest.

Bedeutet R₁ und/oder R₂ einen Arylrest, so gelten für diesen die zuvor für den Arylrest A angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

Stellen R₁ und/oder R₂ Aralkylreste dar, dann vorzugsweise solche mit 7 bis 12 C-Atomen; als Beispiele seien Benzyl und Phenylethyl genannt.

Die Reste R₁ und R₂ können verschieden oder, vorzugsweise, gleich sein.

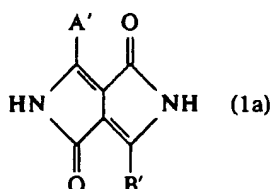
DE 40 11 927 A1

R₁ und R₂ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Chlor, Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁–C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man Verbindungen der zuvor angegebenen Formel (1), worin R₁ und R₂ jeweils Wasserstoff bedeuten.

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Verbindungen der zuvor angegebenen Formel (1), worin X ein O-Atom bedeutet, A und B unabhängig voneinander je einen unsubstituierten oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, –SO₃L oder –COOL substituierten Phenylrest darstellen, wobei mindestens einer der Reste A und B eine oder zwei Gruppen –SO₃L oder –COOL trägt und L die zuvor angegebene Bedeutung hat, und R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Chlor, Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁–C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeuten.

Von ganz besonderem Interesse ist die Verwendung von Verbindungen der Formel



worin A' und B' unabhängig voneinander je einen unsubstituierten oder durch Methyl, Methoxy, Chlor, Brom oder –SO₃L substituierten Phenylrest bedeuten, wobei mindestens einer der Reste A' und B' eine Gruppe –SO₃L trägt und L die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Die Verbindungen der Formel (1) sind z. B. aus der EP-A 02 24 445 bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich zum Färben beziehungsweise Bedrucken von verschiedensten stickstoffhaltigen und celluloseischen Fasermaterialien, wobei die allgemein üblichen Verfahren Verwendung finden. Geeignete stickstoffhaltige Fasermaterialien sind insbesondere textile Fasermaterialien, z. B. solche aus Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden; möglich sind auch Fasermaterialien aus Mischfasern wie z. B. aus Wolle/Baumwolle- oder Polyamid/Baumwolle-Mischfasern.

Geeignete celluloseische Fasermaterialien sind insbesondere textile Fasermaterialien, z. B. aus Rayon, Baumwolle oder Hanf. Neben den textilen Substraten können auch Leder und Papier mit den Verunreinigungen (Farbstoffen) der Formel (1) gefärbt werden.

Die Verbindungen der Formel (1) sind insbesondere geeignet zum Färben von synthetischen Polyamiden wie Nylon 6 oder Nylon 6.6.

Die textilen Fasermaterialien können in den verschiedensten Verarbeitungszuständen vorliegen, z. B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke oder Teppich.

Das Färben der Verbindungen der Formel (1) erfolgt vorzugsweise aus wäßriger Flotte nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen von z. B. 20 bis 130°C und vorzugsweise 25 bis 100°C. Die Färbedauer kann innerhalb weiter Grenzen variieren; praktikabel ist z. B. eine Zeit von 15 Minuten bis 10 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 4 Stunden. Am Schluß wird das Färbbad üblicherweise abgekühlt und das gefärbte Material gespült und getrocknet. Die Farbstoffe der Formel (1) werden vorzugsweise allein oder aber im Gemisch mit anderen Farbstoffen ausgefärbt; praktikabel ist auch ein Gemisch von verschiedenen Farbstoffen der Formel (1).

Die Farbbäder können neben dem Farbstoff noch weitere übliche Zusätze, z. B. Netz- und Entschäumungsmittel, Egalisierungsmittel, Entlüftungsmittel, Penetrationsbeschleuniger oder die Eigenschaften des Textilmaterials beeinflussende Mittel, z. B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker enthalten. Als weitere Zusätze können die Färbäder Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren wie Ameisen-, Essig-, Zitronen- oder Oxalsäure enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der Färbeflotte.

Ferner kann die Färbeflotte Salze, insbesondere Ammonium- oder Alkalisalze wie z. B. Ammoniumsulfat, Ammonium- oder Natriumacetat oder Natriumsulfat enthalten.

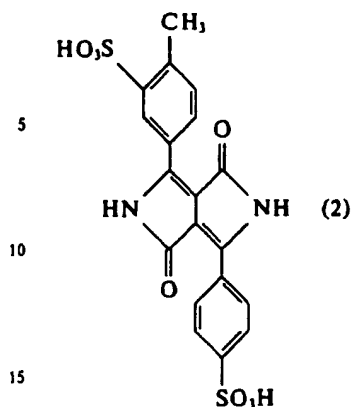
Man erhält egale brillante Färbungen in z. B. gelben bis roten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere guten Reib-, Naß-, Naßreib-, Schweiß- und Lichtechtheiten.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht sofern nicht anders angegeben. Gewichtsteile und Volumenteile stehen in gleicher Beziehung zueinander wie Kilogramm und Liter. Die Temperaturen sind in Celsius-Graden angegeben.

Beispiel 1

0,6 Teile des Farbstoffs der Formel

DE 40 11 927 A1



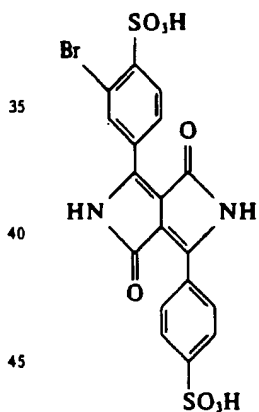
werden in 450 Teilen Wasser gelöst, die Lösung mit 0,45 Teilen Ammoniumacetat versetzt und der pH-Wert mit Essigsäure auf 5 gestellt. In dieses Färbebad werden bei 40°C 10 Teile Polyamid-Tricot (Helanca) eingebracht und die Flotte anschließend innerhalb von 45 Minuten auf 100°C erhitzt. Man färbt 60 Minuten bei 100°C und kühlt anschließend das Färbebad innerhalb von 10 Minuten auf 70°C ab. Die erhaltene Färbung wird schließlich mit Wasser gespült und getrocknet; sie weist eine brillante goldgelbe Nuance auf, die stark fluoresziert und gute Allgemeinechtheiten, insbesondere Naßeichtheiten, besitzt.

25

Beispiel 2

Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der 0,6 Teile des Farbstoffes der Formel (2) 1,0 Teile des Farbstoffes der Formel

30



erhält man eine rotstichig brillantorange Färbung, die stark fluoresziert und gute Allgemeinechtheiten, insbesondere Naßeichtheiten, aufweist.

50

Beispiel 3

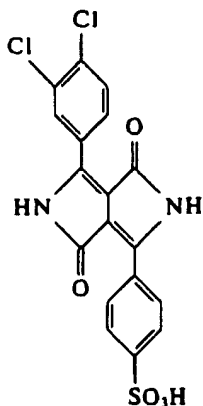
Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der 0,6 Teile des Farbstoffes der Formel (2) 1,2 Teile des Farbstoffes der Formel

55

60

65

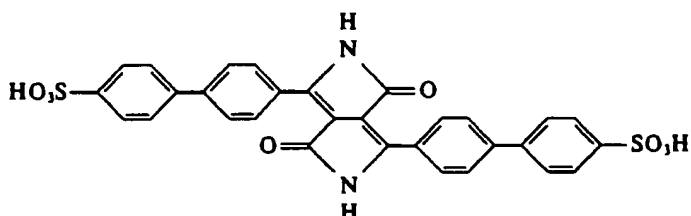
DE 40 11 927 A1



erhält man eine brillante rote Färbung mit guten Allgemeinechtheiten.

Beispiel 4

10 Teile Baumwollgewebe (gebleicht und mercerisiert) werden bei ca. 30°C in ein Färbebad eingebracht, welches 200 Teile Wasser und 0,35 Teile des Farbstoffes der Formel

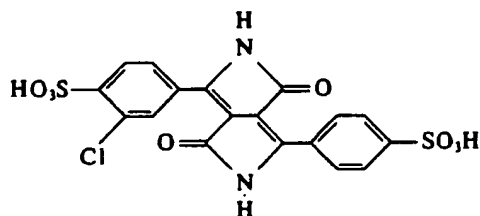


enthält.

Die Flotte wird innerhalb von 30 Minuten auf 95°C erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann werden 4 Teile Glaubersalz zugesetzt und noch weitere 45 Minuten bei 95°C gefärbt. Danach wird das Färbebad innerhalb von 15 Minuten auf 80°C abgekühlt und noch weitere 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Die Färbung wird dann gründlich mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Beispiel 5

Verfährt man wie in Beispiel 4 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des dort eingesetzten Farbstoffes eine äquivalente Menge des Farbstoffes der Formel

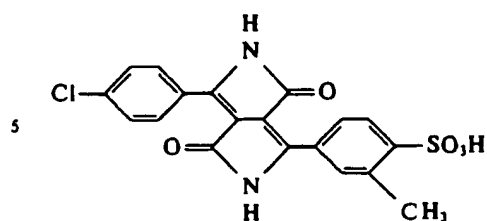


erhält man eine rote, stark fluoreszierende Färbung, die gute Allgemeinechtheiten aufweist.

Beispiel 6

100 Teile Wollstrickgarn werden bei 50°C in ein Färbebad eingeführt, das auf 4000 Teile Wasser 2 Teile des Farbstoffes der Formel

DE 40 11 927 A1

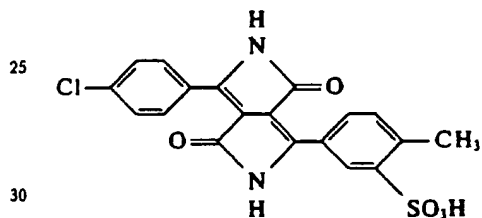


10 3 Teile Ammoniumsulfat und 2 Teile eines Egalisierhilfsmittels enthält. Die Flotte wird im Verlaufe von 45 Minuten zum Sieden gebracht und während 45 Minuten bei Kochtemperatur gehalten. Darauf wird das Färbegut herausgenommen, mit kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Man erhält eine rot gefärbte Wolle mit guten Echtheitseigenschaften.

15

Beispiel 7

20 Verfährt man wie in Beispiel 6 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des dort eingesetzten Farbstoffes eine äquivalente Menge des Farbstoffes der Formel



erhält man eine rote Färbung mit vergleichbaren Echtheitseigenschaften.

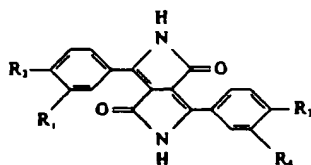
35

Beispiele 8—15

40 Analog wie in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben lassen sich vergleichbare Färbungen auf Polyamid, Wolle oder Baumwolle unter Verwendung der in der Tabelle genannten Farbstoffe herstellen:

45

Beispiel
Nr.



50

R₁

R₂

R₃

R₄

55

8

—CH₃

—SO₃H

—SO₃H

H

9

H

—Cl

—SO₃H

H

10

—CH₃

—SO₃H

—SO₃H

—CH₃

11

—SO₃H

—CH₃

—CH₃

—SO₃H

60

12

—Cl

—SO₃H

—SO₃H

—Cl

13

—SO₃H

—OCH₃

—SO₃H

H

14

H

—Cl

—CH₃

—SO₃H

65

15

H

—SO₃H

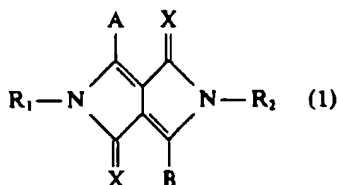
—SO₃H

H

DE 40 11 927 A1

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel



worin A und B gleiche oder verschiedene Aryl- oder heterocyclisch-aromatische Reste sind, von denen mindestens einer eine wasserlöslichmachende Gruppe trägt, X für ein O- oder S-Atom steht und R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeuten, zum Färben und Bedrucken von stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasermaterialien.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A und B in den Verbindungen der Formel (1) unabhängig voneinander je einen 4-Biphenyl-, 1- oder 2-Naphthyl- oder einen gegebenenfalls weiter-substituierten Phenylrest bedeuten.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß A und B unabhängig voneinander je einen unsubstituierten oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, C₂–C₄-Alkanoylamino, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C₁–C₄-Alkylamino, Phenylamino, C₁–C₄-Alkoxycarbonyl, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Carbamoyl Ureido und/oder Hydroxy substituierten Phenylrest bedeuten und mindestens einer der Reste A und B zusätzlich eine wasserlöslichmachende Gruppe trägt.

4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der wasserlöslichmachenden Gruppe um einen Rest –SO₃L, –COOL, –PO₃L₂, –CH₂SO₃L, Sulfamoyl, N-Mono- oder N,N-Di-C₁–C₄-Alkylsulfamoyl oder C₁–C₄-Alkylsulfonyl handelt und L Wasserstoff oder ein Kation bedeutet.

5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der wasserlöslichmachenden Gruppe um einen Rest –SO₃L oder –COOL, vorzugsweise –SO₃L, handelt und L die im Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat.

6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß A und B unabhängig voneinander je einen unsubstituierten oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen –SO₃L und/oder –COOL substituierten Phenylrest bedeuten, wobei mindestens einer der Reste A und B eine Gruppe –SO₃L oder –COOL trägt und L Wasserstoff oder ein Kation bedeutet.

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß A und B unabhängig voneinander je einen unsubstituierten oder durch Methyl, Methoxy, Chlor, Brom und/oder –SO₃L substituierten Phenylrest bedeuten, wobei mindestens einer der Reste A und B eine Gruppe –SO₃L trägt und L Wasserstoff oder ein Kation bedeutet.

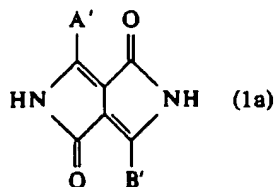
8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß X für das O-Atom steht.

9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Chlor, Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁–C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeuten.

10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂ jeweils Wasserstoff bedeuten.

11. Verwendung von Verbindungen der Formel (1) gemäß Anspruch 1, worin X ein O-Atom bedeutet, A und B unabhängig voneinander je einen unsubstituierten oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, –SO₃L und/oder –COOL substituierten Phenylrest darstellen, wobei mindestens einer der Reste A und B eine Gruppe –SO₃L oder –COOL trägt und L Wasserstoff oder ein Kation ist, und R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Chlor, Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁–C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeuten, zum Färben und Bedrucken von und cellulosischen stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

12. Verwendung gemäß Anspruch 11 von Verbindungen der Formel



worin A' und B' unabhängig voneinander je einen unsubstituierten oder durch Methyl, Methoxy, Chlor,

DE 40 11 927 A1

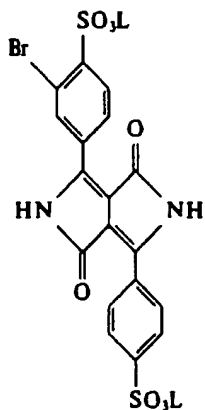
Brom und/oder $-\text{SO}_3\text{L}$ substituierten Phenylrest bedeuten, wobei mindestens einer der Reste A' und B' eine Gruppe $-\text{SO}_3\text{L}$ trägt und L Wasserstoff oder ein Kation ist.

13. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Färben von stickstoffhaltigen textilen Fasermaterialien und von Leder.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13 zum Färben von synthetischen Polyamiden.

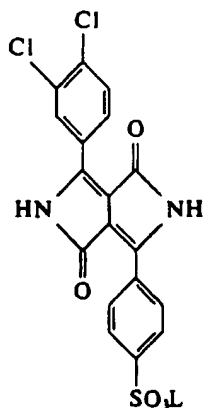
15. Verfahren zum Färben von stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1 verwendet.

16. Verbindung der Formel



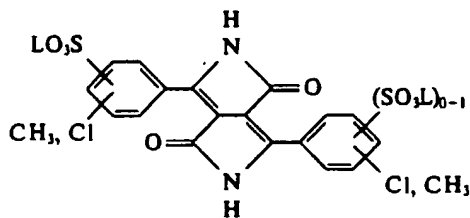
worin L Wasserstoff oder ein Kation ist.

17. Verbindung der Formel



worin L Wasserstoff oder ein Kation ist.

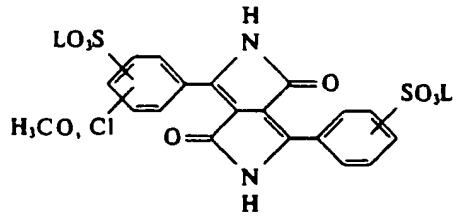
18. Verbindungen der Formel



worin L Wasserstoff oder ein Kation ist.

19. Verbindungen der Formel

DE 40 11 927 A1



worin L Wasserstoff oder ein Kation ist.

— Leerseite —

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.